

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10/03 0224



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/06301

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

4

REC'D	02 JUL 2000
WIPO	PCT

Aktenzeichen: 199 40 459.3

Anmeldetag: 25. August 1999

Anmelder/Inhaber: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Regenerierung von Platingruppen-  
metall-Suspensionskatalysatoren

Priorität: 24.08.1999 DE 199 40 127.6

IPC: B 01 J 23/96

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 29. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nietiedt

## Verfahren zur Regenerierung von Platingruppenmetall- Suspensionskatalysatoren

### Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Platingruppenmetallkatalysatoren, insbesondere Pd-Mohren, und trägergebundenen Pd-Katalysatoren. Die Regenerierung umfasst ein oxidierendes Auflösen des gebrauchten Katalysators und eine Ausfällung unter Einsatz eines Reduktionsmittels.

10 Es ist bekannt, dass Suspensionskatalysatoren mit einem oder mehreren Platingruppenmetallen als wirksamer Katalysatorkomponente durch chemische, mechanische oder thermische Einflüsse deaktiviert werden können und im Hinblick auf  
15 die Edelmetallkosten regeneriert werden müssen. Unter dem Begriff Suspensionskatalysatoren werden nachfolgend sowohl trägergebundene als auch nicht-trägergebundene Katalysatoren verstanden, deren katalytisch wirksame Hauptkomponente aus einem oder mehreren Platingruppenmetallen besteht. Zusätzlich können die Katalysatoren aber ein oder mehrere andere Elemente oder Elementverbindungen zum Zwecke der Modifizierung des Katalysators, etwa zur Beeinflussung der Selektivität und/oder Aktivität, enthalten. Bekannte Verfahren zur Regenerierung lassen sich sowohl zur Regenerierung  
20 trägerfreier Edelmetallmohre als auch trägergebundener Suspensionskatalysatoren heranziehen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass das Verfahren zur Regenerierung trägergebundener Katalysatoren obligatorisch einen Filtrationsschritt zur Abtrennung des Trägers umfasst.

30 Technisch bedeutsame Hydrierungen, etwa die Hydrierstufe im Rahmen des Anthrachinonverfahrens zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, lassen sich sowohl unter Einsatz von trägerfreien, im wesentlichen Palladium enthaltenden Katalysa-

toren, nachfolgend als Palladium-Mohre bezeichnet, als auch unter Verwendung von im wesentlichen Palladium als wirksame Hauptkomponente enthaltenden Trägerkatalysatoren durchführen.

- 5 Beim Einsatz edelmetallhaltiger Suspensionskatalysatoren kommt es im Dauerbetrieb leicht zu einer Anreicherung verschiedener anderer Metalle oder Metallverbindungen. Diese Fremdstoffe werden in Form geringster Verunreinigungen mit den Rohstoffen in das System eingetragen und/oder stammen
- 10 aus dem Abtrag des Materials der Anlage, in welcher die Umsetzung stattfindet. Ein derartiger Anstieg von Nicht-Edelmetallen in Platingruppenmetall-
- Suspensionskatalysatoren ist bei der Hydrierstufe des sogenannten Anthrachinonverfahrens zur Herstellung von Wasser-
- 15 stoffperoxid zu beobachten: Bei Verwendung eines Hydrierreaktors aus einem üblichen Edelstahl steigt beispielsweise der Gehalt an Eisen, Chrom und Nickel im edelmetallhaltigen Katalysator an. Um konstante Betriebsbedingungen im System aufrechterhalten zu können, ist es demgemäß wünschenswert,
- 20 den Gehalt an Nicht-Platinmetallen im Gesamtsystem möglichst konstant zu halten. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung richtet sich demgemäß darauf, ein Verfahren aufzuzeigen, um die Regenerierung eines Platingruppenmetall-
- Suspensionskatalysators so durchzuführen, dass in den Hy-
- 25 drierprozess eingeschleppte Nicht-Platingruppenmetalle zumindest teilweise aus dem Katalysator ausgetragen werden.

- Im Stand der Technik werden zur Regenerierung eines Platingruppenmetall-Suspensionskatalysators das oder die Platingruppenmetalle in Gegenwart eines Oxidationsmittels in
- 30 Salzsäure gelöst und in das/die entsprechende/n Chlorid/e überführt. An die Auflösung des Edelmetalls schließt sich im Falle trägergebundener Katalysatoren ein Filtrations-schritt obligatorisch an, um den Träger abzutrennen; im Falle von trägerfreien Katalysatoren ist eine Filtration
- 35 nur bei Bedarf erforderlich. Die erhaltene Edelmetallchlo-

ridtlösung wird anschließend zur Herstellung des Katalysators verwendet, wobei das Edelmetall in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Trägermaterials mittels eines Reduktionsmittels ausgefällt wird. Während der Ausfällung wird üblicherweise der pH-Wert aus dem stark sauren in das mäßig basische Gebiet verschoben. Bekannte Reduktionsmittel für die Ausfällung des Edelmetalls sind Formaldehyd, Ameisensäure und elementarer Wasserstoff. Beispielfhaft wird auf das GB-Patent 922,021 verwiesen, in dem das zuvor skizzierte Verfahren unter Einsatz von  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  zur Auflösung von Palladium aus einem palladiumhaltigen Trägerkatalysator und Verwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel zum Ausfällen von Palladium in Gegenwart eines frischen Trägermaterials beschrieben wird. Unter den Fällbedingungen werden die üblicherweise mit dem Katalysator eingebrachten Nicht-Platingruppenmetalle, wie Eisen, Chrom und Nickel, in Form eines Hydroxids und/oder Carbonats mit dem Palladium copräzipiert.

Zur Abtrennung der Nicht-Platingruppenmetalle aus der Platingruppenmetallchlorid enthaltenden wässrigen Lösung wurde bisher das Platingruppenmetall durch Zugabe eines elektropositiveren Metalls als das auszufällende Platingruppenmetall, wie insbesondere Eisen oder Zink, ausgefällt. Das so ausgefällte Platingruppenmetall wird aus der Lösung abgetrennt. Da die katalytische Aktivität des so gewonnenen Edelmetalls ungenügend ist, muss sich an diesen ersten Fällungsschritt (Zementation) eine erneute Auflösung des Platingruppenmetalls und Ausfällung unter Bedingungen der Entstehung eines sehr feinteiligen und damit aktiven Katalysators erfolgen. Das zweimalige Auflösen und Ausfällen des Platingruppenmetalls ist technisch aufwendig, so dass die Fachwelt an einem einfacheren Verfahren interessiert ist.

Gefunden wurde ein Verfahren zur Regenerierung eines trägergebundenen oder trägerfreien Suspensionskatalysators auf der Basis mindestens eines Platingruppenmetalls, umfassend

Auflösen der anwesenden Platingruppenmetalle in wässriger HCl, unter Verwendung eines Oxidationsmittels für Platingruppenmetalle, Filtration unlöslicher Bestandteile und Ausfällung der Platingruppenmetalle mittels eines Reduktionsmittels bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 10, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fällung in Gegenwart eines Chelatkomplexbildners für ein oder mehrere Metalle aus der Reihe der Metalle der Gruppen 2a, 3a, 4a des Periodensystems sowie der Übergangselemente durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren richtet sich vorzugsweise auf solche Suspensionskatalysatoren, welche als wirksame Komponenten mindestens 50 Gew.-% Palladium, weniger als 50 Gew.-% eines oder mehrerer anderer Platingruppenmetalle und 0,01 bis 10 Gew.-% Nicht-Platingruppenmetalle, welche auch in Form von Verbindungen vorliegen können, enthält. Besonders bevorzugt richtet sich die Erfindung auf die Regenerierung von Platingruppenmetall-Mohren, insbesondere Palladium-Mohr, wobei dieser Begriff stets auch die Anwesenheit anderer Platingruppenmetalle und in geringem Umfang auch anderer modifizierender Metalle umfasst.

Durch die Anwesenheit eines Chelatkomplexbildners während der Ausfällung des einen oder der mehreren Platingruppenmetalle werden komplexierfähige Nicht-Platingruppenmetalle ganz oder teilweise in Lösung gehalten, so dass der Gehalt an diesen Metallen im ausgefällten Platingruppenmetall-Suspensionskatalysator vermindert wird. Der Chelatkomplexbildner wird hierbei in wirksamer Menge eingesetzt, insbesondere in mindestens stöchiometrischer und vorzugsweise in überstöchiometrischer Menge, bezogen auf die abzutrennenden Metalle.

Zum Einsatz können an sich beliebige Chelatkomplexbildner gelangen, welche unter den Reaktionsbedingungen der Fällung ausreichend stabil und wirksam sind. Vorzugsweise handelt es sich bei den Komplexbildnern um Verbindungen aus der Reihe der Aminopolycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren

und Aminopolyphosphonsäuren sowie deren wasserlöslichen Salze. Besonders wirksame Chelatkomplexbildner sind Verbindungen aus der Reihe Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Amino-tri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Hydroxymethandiphosphonsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Polyoxycarbonsäuren (POC), Polyacrylsäuren und wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Zur Auflösung der Platingruppenmetalle eignet sich außer dem in der GB 922,021 genannten Chlor auch Brom und insbesondere Wasserstoffperoxid (siehe EP-B 0 611 126).

Zur Ausfällung von Platingruppenmetallen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Trägermaterials in katalytisch hochwirksamer Form werden Reduktionsmittel aus der Reihe der Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, sowie Ameisensäure oder ein Formiat verwendet. Wirksame Katalysatoren lassen sich auch unter Verwendung eines Hydrids oder komplexen Hydrids, wie Natriumborant, sowie mit elementarem Wasserstoff gewinnen.

Die in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Chelatkomplexbildners durchgeführte Ausfällung des Platingruppenmetalls erfolgt üblicherweise bei einem pH-Wert im Bereich von etwa 2 bis etwa 10. Vorzugsweise wird während der Ausfällung der pH-Wert erhöht. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 3 die Zugabe des Reduktionsmittels begonnen, und während der Zugabe des weiteren Reduktionsmittels wird kontinuierlich oder stufenweise der pH-Wert erhöht, insbesondere auf einen End-pH-Wert im Bereich von 8 bis 9.

Es wurde festgestellt, dass durch die Fällung des Platingruppenmetalls in Gegenwart eines Chelatkomplexbildners Katalysatoren mit höherer Aktivität erhalten werden als durch eine Fällung in Abwesenheit eines Chelatkomplexbildners.



- Wie die nachfolgenden Versuche anhand der Regenerierung von gebrauchtem Palladium-Mohr aus zwei Produktionsanlagen zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren hervorgeht, lassen sich unter den Fällungsbedingungen Elemente, wie Aluminium, Eisen, Chrom und Nickel gut komplexieren. Unter Verwendung der beispielesgemäßen Komplexierungsmittel lassen sich Kupfer und Quecksilber jedoch nur sehr unvollständig komplexieren und in Lösung halten.

### Beispiele

- 10 Untersucht wurde das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung von aus der Hydrierstufe von zwei Anlagen zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren ausgeschleustem Palladium-Mohr.

Die Regenerierung erfolgte wie folgt:

- 15 Das ausgeschleuste Pd-Mohr wurde mit Salzsäure (4-8 ml HCl (32 Gew.-%) pro g Pd) und  $H_2O_2$  (1-3 ml  $H_2O_2$  (40 Gew.-%) pro g Pd) in Lösung gebracht und die entstandene Palladiumchlorid-Lösung zur Entfernung von Feststoffen filtriert. Die salzsaure Palladiumchlorid-Lösung mit einem Pd-Gehalt von 5
- 20 bis 20 g/l wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 70 bis 80 °C erwärmt und Ethylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner (0,5 g pro g Pd) zugegeben. Durch Zugabe von Natronlauge wurde ein pH von etwa 3 eingestellt und dann eine Teilmenge (0,1 - 0,2 ml  $HCOOH$  pro g Pd) Ameisensäure zuge-
- 25 geben. Anschließend wurde mit Natronlauge ein pH von etwa 9 eingestellt und weiter Ameisensäure (0,3 bis 0,6 ml  $HCOOH$  pro g Pd) zur quantitativen Pd-Ausfällung zugegeben. Das ausgefallene Palladium wurde mit Wasser chloridfrei gewaschen und abgesaugt.
- 30 Die Proben der gebrauchten und regenerierten Pd-Mohre wurden zur Entfernung anhaftender Lösungsmittelreste beziehungsweise Wasserreste mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Bestimmung der Beielemente erfolgte mittels ICP-

Spektroskopie. Der Tabelle sind die Ergebnisse (Angaben in Gew.-%, bezogen auf Pd) zu entnehmen.

Element	Beispiel 1		Beispiel 2	
	regeneriertes Pd-Mohr „r 1“	gebrauchtes Pd-Mohr „g 1“	regeneriertes Pd-Mohr „r 2“	gebrauchtes Pd-Mohr „g 2“
Al (%)	< 0,005	0,21	0,007	0,04
Ce (%)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Co (%)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr (%)	< 0,005	0,17	< 0,005	0,012
Cu (%)	0,46	0,45	0,036	0,04
Fe (%)	0,007	0,42	0,012	0,03
Hg (%)	2,3	2,6	0,17	0,12
La (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mn (%)	< 0,002	0,007	< 0,002	< 0,002
Ni (%)	< 0,005	0,042	< 0,005	< 0,005
Ti (%)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Zr (%)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

5

Aus der Tabelle folgt, dass Hg und Cu vor und nach der Regenerierung im Katalysator enthalten sind, also nur in geringem Umfang komplexiert werden.

Der Gehalt an Al, Cr, Fe und Ni in den gebrauchten Proben „g 1“ und „g 2“ liegt deutlich oberhalb jenen Werten, welche die regenerierten Pd-Mohre „r 1“ und „r 2“ aufweisen. Die genannten Elemente verbleiben bei der Ausfällung von Pd in der Lösung und werden damit vom Katalysator abgetrennt. Fe, Cr und Ni stammen aus dem Edelstahl von Apparaten, mit welchen die Arbeitslösung im Rahmen des  $H_2O_2$ -Verfahrens in Berührung kommt. Al stammt aus  $Al_2O_3$ , das in der Regenerierung der Arbeitslösung eingesetzt wird.

10

15

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung eines trägergebundenen oder  
trägerfreien Suspensionskatalysators auf der Basis min-  
destens eines Platingruppenmetalls, umfassend Auflösen  
5 der anwesenden Platingruppenmetalle in wäßriger HCl,  
unter Verwendung eines Oxidationsmittels für Platin-  
gruppenmetalle, Filtration unlöslicher Bestandteile und  
Ausfällung der Platingruppenmetalle mittels eines Re-  
duktionsmittels bei einem pH-Wert im Bereich von 2 bis  
10  
10 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Fällung in Gegenwart eines Chelatkomplex-  
bildners für ein oder mehrere Metalle aus der Reihe der  
Metalle der Gruppen 2a, 3a, 4a des Periodensystems so-  
15 wie der Übergangselemente durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein trägerfreier Katalysator auf der Basis von  
mindestens 50 Gew.-% Palladium; 0 bis weniger als 50  
20 Gew.-% eines oder mehrerer anderer Platingruppenmetalle  
und 0,001 % bis 10 Gew.-% mindestens eines komplexier-  
fähigen Metalls aus der Reihe der Gruppen 2a, 3a, 4a  
des Periodensystems sowie der Übergangselemente ohne  
Elemente der Platingruppe regeneriert wird, indem man  
25 die Fällung in Gegenwart einer mindestens stöchiometri-  
schen Menge eines Chelatkomplexbildners durchführt und  
dabei mindestens eines der anwesenden Nicht-  
Platingruppenmetalle.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass man als Oxidationsmittel Chlor oder Wasserstoff-  
peroxid und als Reduktionsmittel einen Aldehyd, insbe-  
sondere Formaldehyd, ein Formiat oder Ameisensäure, ein  
Hydrid oder Wasserstoff verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man einen Chelatkomplexbildner aus der Reihe der  
Aminopolycarbonsäuren, Polyhydroxycarbonsäuren, Amino-  
polyphosphonsäuren verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man einen Komplexbildner aus der Reihe Iminodi-  
essigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraes-  
sigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Amino-  
tri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-  
tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-  
penta(methylenphosphonsäure), Hydroxymethandiphosphon-  
säure, Weinsäure, Zitronensäure, Polyoxycarbonsäuren  
(POC) und wasserlösliche Salze der genannten Säuren  
verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Fällung des/der Platingruppenmetalle mit  
einem Reduktionsmittel aus der Reihe Formaldehyd, For-  
miat oder Ameisensäure durchführt, wobei man während  
der Zugabe des Reduktionsmittels den pH-Wert kontinuier-  
lich oder schrittweise von 2 bis 3 auf 8 bis 9 erhöht.

## Verfahren zur Regenerierung von Platingruppenmetall- Suspensionskatalysatoren

### Zusammenfassung

- 5 Die Regenerierung von Platingruppenmetall-  
Suspensionskatalysatoren umfasst eine Lösestufe mit HCl und  
ein Oxidationsmittel, wie  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , und einen Fällungs-  
schritt in Gegenwart eines Reduktionsmittels, insbesondere  
eines Aldehyds,  $\text{HCOOH}$  oder Formiats. Erfindungsgemäß lässt  
10 sich der Gehalt an verfahrensbedingt in den Katalysator  
eingeschleppten Nichtplatinmetallen reduzieren, indem die  
Fällung in Gegenwart eines Chelatkomplexbildners durchge-  
führt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**